

## Newly developed techniques of electron probe microanalyzer for studying crystal chemistry of minerals

著者	Nishida Norimasa
内容記述	Thesis (Ph. D. in Science)--University of Tsukuba, (B), no. 1893, 2003.1.31 Includes bibliographical references
発行年	2003
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2241/5553">http://hdl.handle.net/2241/5553</a>

氏 名 (本 籍)	にし だ のり まさ 西 田 憲 正 (茨 城 県)
学 位 の 種 類	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	博 乙 第 1893 号
学位授与年月日	平成 15 年 1 月 31 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 2 項該当
審 査 研 究 科	生命環境科学研究科
学 位 論 文 題 目	Newly Developed Techniques of Electron Probe Microanalyzer for Studying Crystal Chemistry of Minerals (EPMA による鉱物の新しい測定技術の開発)
主 査	筑波大学教授 理学博士 木 股 三 善
副 査	筑波大学教授 理学博士 梶 原 良 道
副 査	筑波大学講師 理学博士 角 替 敏 昭
副 査	筑波大学教授 理学博士 鹿 島 長 次

## 論 文 の 内 容 の 要 旨

本研究は、電子線プローブ・マイクロアナライザー (EPMA) の機能を徹底的に活用して、従来は不可能であった精度の高い測定技術の開発と意義ある鉱物学的な応用を、例証したものである。

### (1) 多種多量の希土類元素を含む鉱物の定量分析

多種多量の希土類元素を分析するため、波長分散形 EPMA による測定条件 (希土類元素の適切な測定線と分光結晶の選択など) の検討と測定方法の工夫を行なった。X 線の強度は、標準試料で決めたピーク位置に分光結晶を合わせて測定を行ない、バックグラウンドは、波長走査したスペクトルからバックグラウンド曲線を描いて、目的元素の X 線ピーク位置付近を目視して決定した。定量分析は、希土類元素の検出には分光結晶 LIF を使い、加速電圧 25kV、照射電流  $1 \times 10^{-8}$  A で測定された特性 X 線の強度を用いて、オフラインで ZAF 法で行なった。希土類元素の測定には、加速電圧 25kV 以上は必須であると決定された。今回の測定条件では、希土類元素の高精度分析が可能となり、その結果、離溶した 2 種類のトルトバイト石より、量比の異なる 8 種類の希土類元素の検出と定量分析に成功し、精度は同一試料の単結晶 X 線構造解析によって証明された。

### (2) 鉱物中の軽元素 (炭素および窒素) 及び共存する重元素の定量分析

鉱物中の炭素は、鉱物試料が非導電性のため、表面に高純度アルミニウムを蒸着し、窒素には通常の炭素を蒸着し、導電性を確保して測定を行なった。測定の加速電圧は、炭素では 10kV 及び 12.5kV、窒素には 10kV が最適であることが決定された。両者の特性 X 線の検出には、波長分散形において LDE1 分光結晶を使用し、X 線の検出器の直前のスリットを開放して、コンタミネーション防止の液体窒素トラップも使用した。測定法は、鉱物試料および標準試料について、X 線分光器で波長走査して C-K  $\alpha$  線の波形からピーク強度とバックグラウンド強度を決定して、測定した X 線強度から標準試料との強度比を計算し、鉱物試料中の炭素の相対強度を求めた。軽元素と主成分元素を区別して、各元素の検出に適した条件で測定を行ない、最後に、両者を合わせて補正する方法に改善したため、ザクロ石と ammonioleucite から、それぞれ微量の炭素あるいは窒素を定量分析することに成功した。

### (3) ナノメーター次元の極微小包有物の同定

発色の異なる5種類のオレゴン産サンストーンを分析試料として、その研磨表面を、EPMAの反射電子組成像で観察した結果、透明なサンストーンでは、包有物は全くなかったが、発色のサンストーンからは、円形薄膜状、円柱状や斑点状の極微小包有物が発見された。各サンストーンの主晶部は、labradorite ( $An_{66}$  から  $An_{71}$ ) に属し、ほぼ類似の斜長石巨晶と解明された。極微小包有物には最小に絞った電子線を照射し、その周辺の主晶部には通常の電子プローブ径 (10 ~ 20nm) に広げて、同じ加速電圧・照射電流値でそれぞれの部分の波長走査による定性分析を行った。極微小包有物からは、主晶部からは検出されない銅の特性X線が測定され、さらにこの特性X線 (Cu-L線) の位置と形状から化学構造状態分析を行ったところ、金属銅色サンストーン中の包有物は、自然銅にほぼ一致し、透明赤色と透明緑色のサンストーン中の包有物は、赤銅鉱 ( $Cu_2O$ ) と自然銅の混合物と同定された。その結果、金属銅色のサンストーン中の微小包有物は、短冊形をした薄膜の自然銅であり、透明赤色と透明緑色サンストーン中の包有物は円柱状と斑点状の赤銅鉱と自然銅の混合物と解明され、サンストーンの発色要因を特定することに成功した。

本研究は、EPMAによる鉱物の化学分析として、その開発以来困難な測定技術とされてきた3つの重要な問題を、その機能を十二分に活用することで、克服することに成功した。

## 審 査 の 結 果 の 要 旨

本論文は、「EPMAによる希土類元素鉱物の分析、軽元素と重元素の同一試料分析、極微小包有物の同定」という多年の鉱物学の懸案を克服したことで、多種多量に希土類元素を含む珪酸塩鉱物の定量分析法を確立し、軽元素と重元素の同一試料分析法を実現し、鉱物の発色現象の一因を解明した。従って、新しい「鉱物の生成機構の原理」と「鉱物の物性発現機構の原理」の構築に寄与する結果となった。

よって、著者は博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。